



PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Appl. No. : 10/743,745 Confirmation No. 9090  
Applicant : Shigekazu YASUOKA et al.  
Filed : December 24, 2003  
TC/A.U. : 1742  
Examiner : Unknown  
Dkt. No. : SNY-048  
Cust. No. : 20374

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

May 4, 2004

Sir:

A claim to priority under 35 U.S.C. §119 was filed in the United States Patent and Trademark Office on December 24, 2003, on the basis of the following prior foreign applications.

**Japanese Patent Application No. 2002-374140, filed December 25, 2002 and**

**Japanese Patent Application No. 2003-373873, filed November 4, 2003**

In support of the claim, the requisite certified copy of each of said original foreign applications is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicant has complied with the requirements of 35 U.S.C. § 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of these documents.

U.S. PATENT APPLN. S.N. 10/743,745  
SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

In the event any fees are required, please charge our Deposit  
Account No. 111833.

Respectfully submitted,

KUBOVCIK & KUBOVCIK



Keiko Tanaka Kubovcik  
Reg. No. 40,428

Atty. Case No. SNY-048  
The Farragut Building  
Suite 710  
900 17th Street, N.W.  
Washington, D.C. 20006  
Tel: (202) 887-9023  
Fax: (202) 887-9093  
KTK/jbf

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年12月25日  
Date of Application:

出願番号 特願2002-374140  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2002-374140]

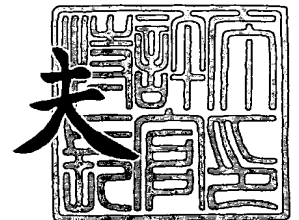
出願人 三洋電機株式会社  
Applicant(s):



2003年12月12日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3103444

【書類名】 特許願

【整理番号】 LCA1020056

【提出日】 平成14年12月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C22C 19/00  
H01M 4/38  
H01M 10/24

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会  
社内

【氏名】 安岡 茂和

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会  
社内

【氏名】 村田 徹行

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会  
社内

【氏名】 石田 潤

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会  
社内

【氏名】 中村 宏

【特許出願人】

【識別番号】 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代表者】 桑野 幸徳

**【代理人】****【識別番号】** 100087572**【弁理士】****【氏名又は名称】** 松川 克明**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 009656**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9401514**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルカリ蓄電池用水素吸蔵合金及びアルカリ蓄電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式  $L_n1-xMg_xNi_{y-a}Al_a$  (式中、 $L_n$ は希土類元素から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0.05 \leq x < 0.20$ 、 $2.8 \leq y \leq 3.9$ 、 $0.10 \leq a \leq 0.25$ の条件を満たす) で表わされることを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金。

【請求項2】 請求項1に記載したアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金に  $Zr$  が含有されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金。

【請求項3】 請求項1又は請求項2に記載したアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金に  $V$ 、 $Nb$ 、 $Ta$ 、 $Cr$ 、 $Mo$ 、 $Mn$ 、 $Fe$ 、 $Co$ 、 $Ga$ 、 $Zn$ 、 $Sn$ 、 $In$ 、 $Cu$ 、 $Si$ 、 $P$ 、 $B$ から選択される少なくとも1種の元素が含有されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金。

【請求項4】 請求項1～3の何れか1項に記載したアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金において、その平均粒径が  $65 \mu m \sim 200 \mu m$  の範囲であることを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金。

【請求項5】 正極と、水素吸蔵合金を用いた負極と、アルカリ電解液とを備えたアルカリ蓄電池において、上記の負極に請求項1～4の何れか1項に記載したアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金を用いたことを特徴とするアルカリ蓄電池。

【請求項6】 請求項5に記載したアルカリ蓄電池において、上記のアルカリ電解液の量を、上記の負極に用いた水素吸蔵合金  $1 g$  に対して  $0.31 ml$  以下にしたことを特徴とするアルカリ蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、アルカリ蓄電池及びこのアルカリ蓄電池の負極に使用されるアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金に係り、特に、負極に使用される水素吸蔵合金を改善し、アルカリ蓄電池の容量を低下させることなく、そのサイクル寿命を向上させるようにした点に特徴を有するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来、アルカリ蓄電池として、ニッケル・カドミウム蓄電池が一般に使用されていたが、近年においては、ニッケル・カドミウム蓄電池に比べて高容量で、またカドミウムを使用しないため環境安全性にも優れているという点から、負極の材料に水素吸蔵合金を用いたニッケル・水素蓄電池が注目されるようになった。

## 【0003】

そして、このようなニッケル・水素蓄電池が各種のポータブル機器に使用されるようになり、このニッケル・水素蓄電池をさらに高性能化させることが期待されている。

## 【0004】

ここで、このニッケル・水素蓄電池においては、その負極に使用する水素吸蔵合金として、 $\text{CaCu}_5$ 型の結晶を主相とする希土類－ニッケル系水素吸蔵合金や、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{V}$ 及び $\text{Ni}$ を含むラーベス相系の水素吸蔵合金等が一般に使用されていた。

## 【0005】

しかし、これらの水素吸蔵合金は、一般に水素吸蔵能力が必ずしも十分であるとはいえず、ニッケル・水素蓄電池の容量をさらに高容量化させることが困難であった。

## 【0006】

そして、近年においては、上記の希土類－ニッケル系水素吸蔵合金における水素吸蔵能力を向上させるため、上記の希土類－ニッケル系水素吸蔵合金に $\text{Mg}$ を含有させた $\text{Ln}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_2$ 系合金、 $\text{Mg}_2\text{LnNi}_9$ 系合金や、さらに $\text{Mg}$ の他に $\text{Li}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{B}$ から選択される少なくとも1種を含有させた水素吸蔵合金を用いることが提案されている（例えば、特許文献1参照）。

## 【0007】

しかし、上記のような水素吸蔵合金は酸化されやすく、この水素吸蔵合金をアルカリ蓄電池の負極に使用した場合、この水素吸蔵合金がアルカリ電解液により

酸化され、これによりアルカリ蓄電池内におけるアルカリ電解液が次第に消費されて不足するようになり、アルカリ蓄電池内における抵抗が増大して、アルカリ蓄電池のサイクル寿命が低下するという問題があった。

#### 【0008】

##### 【特許文献1】

特開 2001-316744 号公報

#### 【0009】

##### 【発明が解決しようとする課題】

この発明は、負極に希土類－ニッケル系の水素吸蔵合金を使用したアルカリ蓄電池における上記のような問題を解決することを課題とするものであり、負極に使用する希土類－ニッケル系の水素吸蔵合金を改善し、アルカリ蓄電池における容量を低下させることなく、そのサイクル寿命を向上させるようにすることを課題とするものである。

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

この発明においては、上記のような課題を解決するため、一般式  $L_n 1-x M_g x N i_{y-a} A l_a$  (式中、 $L_n$  は希土類元素から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0.05 \leq x < 0.20$ 、 $2.8 \leq y \leq 3.9$ 、 $0.10 \leq a \leq 0.25$  の条件を満たす) で表わされるアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金を用いるようにしたのである。

#### 【0011】

そして、上記のように希土類元素の  $L_n$  と、 $M_g$  と、 $Ni$  の他に  $Al$  が上記の範囲で含まれるアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金をアルカリ蓄電池の負極に使用すると、アルカリ蓄電池における容量を低下させることなく、そのサイクル寿命を向上させることができる。

#### 【0012】

ここで、この水素吸蔵合金において、上記の希土類元素は、 $Y$ 、 $Sc$ 、ランタノイド元素であればよい。そして、この水素吸蔵合金において、 $Al$  のモル比  $a$  を  $0.10 \sim 0.25$  の範囲にしたのは、この  $a$  の値が  $0.10$  未満になると、



この水素吸蔵合金がアルカリ電解液により酸化されやすくなり、上記のようにアルカリ蓄電池内におけるアルカリ電解液が次第に消費されて不足するようになり、アルカリ蓄電池のサイクル寿命が低下する一方、この  $a$  の値が  $0.25$  を超えると水素吸蔵合金の容量が低下し、本合金の特徴である高容量のメリットがなくなり、正負極容量比（負極容量／正極容量の比）が低下するため、寿命向上が期待できない。なお、 $a$  の値が  $0.25$  を超えた場合に、合金容量が低下する理由については、 $Al$  の量が多くなると、この水素吸蔵合金における結晶構造が変化して、水素吸蔵能力が低下するためであると考えられる。

#### 【0013】

また、この水素吸蔵合金において、 $Mg$  のモル比  $x$  を  $0.05 \leq x < 0.20$  にすると、水素吸蔵合金の耐酸化性や水素吸蔵速度が向上する。

#### 【0014】

さらに、この水素吸蔵合金において、 $Ni$  のモル比  $(y - a)$  における  $y$  の値を  $2.8 \sim 3.9$  の範囲にすると、水素吸蔵合金の低温での水素吸蔵能力が向上すると共に、充放電サイクル特性が向上する。

#### 【0015】

また、上記のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金に  $Zr$  を含有させると、アルカリ蓄電池におけるサイクル寿命がさらに向上する。

#### 【0016】

そして、上記のようにアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金に  $Zr$  を含有させたものとしては、上記のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金における希土類元素  $L_n$  の一部を  $Zr$  で置換させたものを用いることができ、例えば、一般式  $L_{n1-x-z}Mg_xZr_zNi_{y-a}Al_a$ （式中、 $L_n$  は希土類元素から選択される少なくとも 1 種の元素であり、 $0.05 \leq x < 0.20$ 、 $2.8 \leq y \leq 3.9$ 、 $0.10 \leq a \leq 0.25$ 、 $0.01 \leq z$  の条件を満たす）で表わされるものを用いることができる。

#### 【0017】

さらに、上記のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金に、 $V$ 、 $Nb$ 、 $Ta$ 、 $Cr$ 、 $Mo$ 、 $Mn$ 、 $Fe$ 、 $Co$ 、 $Ga$ 、 $Zn$ 、 $Sn$ 、 $In$ 、 $Cu$ 、 $Si$ 、 $P$ 、 $B$  から選択される少なくとも 1 種の元素を含有させると、アルカリ蓄電池におけるサイクル

寿命がさらに向上されるようになる。

#### 【0018】

そして、上記のようにアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金に、V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P, Bから選択される少なくとも1種の元素を含有させたものとしては、上記のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金におけるNiの一部を上記の元素で置換させたものを用いることができ、例えば、一般式 $L_n1-x-zMg_xZr_zNi_{y-a-b}Al_aM_b$ （式中、 $L_n$ は希土類元素から選択される少なくとも1種の元素、MはV, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P, Bから選択される少なくとも1種の元素であり、 $0.05 \leq x < 0.20$ 、 $2.8 \leq y \leq 3.9$ 、 $0.10 \leq a \leq 0.25$ 、 $0 \leq z$ 、 $0.10 \leq b \leq 1.95$ の条件を満たす）で表わされるものを用いることができる。

#### 【0019】

また、上記のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金において、上記の希土類元素 $L_n$ として、 $L_n$ 中におけるLaの量が10～50原子%の範囲のものを用いると、均質な合金組成が得られ、かつ水素吸蔵速度が向上するようになる。

#### 【0020】

また、上記のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の粒径については特に限定されないが、この粒径が大きくなりすぎると、初期における水素吸蔵特性が悪くなる一方、粒径が小さくなりすぎると、この水素吸蔵合金がアルカリ電解液によって酸化されやすくなるため、通常は平均粒径が $50 \mu m \sim 200 \mu m$ の範囲のものを、好ましくは $65 \mu m \sim 200 \mu m$ の範囲のものを用いるようにする。

#### 【0021】

また、上記のようなアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金を負極に使用したアルカリ蓄電池において、アルカリ蓄電池内におけるアルカリ電解液の量を多くすると、アルカリ電解液が次第に消費されて不足するのが抑制されるが、電池の内圧が高くなり、弁作動して寿命が短くなるため、アルカリ電解液量を上記の負極に用いた水素吸蔵合金1gに対して0.31ml以下にすることが望ましい。本発明の合金は、合金の酸化を抑えることができるので合金1gあたり0.31ml以下

でもアルカリ電解液の消費を防ぎ、長期に渡り特性を維持することが可能である。

### 【0022】

#### 【実施例】

以下、この発明の実施例に係るアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金及びアルカリ蓄電池について具体的に説明すると共に、比較例を挙げ、この発明の実施例のアルカリ蓄電池においては、電池容量が低下することなく、サイクル寿命が向上することを明らかにする。なお、この発明におけるアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金及びアルカリ蓄電池は、下記の実施例に示したものに限定されず、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

### 【0023】

#### (実施例1)

実施例1においては、希土類元素のLa、Pr及びNdと、Mgと、Niと、Alとが、 $La:Pr:Nd:Mg:Ni:Al=0.17:0.33:0.33:0.17:3.20:0.10$ のモル比になった水素吸蔵合金のインゴットを溶解炉により調製し、さらにこの水素吸蔵合金のインゴットを、アルゴン雰囲気気中において $1000^{\circ}\text{C}$ で10時間熱処理して、組成が $La_{0.17}Pr_{0.33}Nd_{0.33}Mg_{0.17}Ni_{3.20}Al_{0.10}$ になった水素吸蔵合金のインゴットを作製した。

### 【0024】

次いで、この水素吸蔵合金のインゴットを不活性雰囲気気中において機械的に粉碎し、これを分級して、平均粒径が $55\mu\text{m}$ になった上記の水素吸蔵合金の粉末を得た。

### 【0025】

そして、上記の水素吸蔵合金の粉末100重量部に対して、ポリアクリル酸ナトリウムを0.4重量部、カルボキシメチルセルロースを0.1重量部、ポリテトラフルオロエチレンの60重量%分散液を2.5重量部の割合で混合してペーストを調製し、このペーストをニッケル鍍金を施した厚みが $60\mu\text{m}$ のパンチングメタルからなる導電性芯体の両面に均一に塗布し、これを乾燥させてプレスした後、所定の寸法に切断して、上記の導電性芯体の両面に厚みが $145\mu\text{m}$ の水

素吸蔵合金の層が形成された水素吸蔵合金電極を作製した。

#### 【0026】

一方、正極としては、3mol%の硝酸コバルトと3mol%の硝酸亜鉛とを加えた硝酸ニッケル水溶液を、多孔度85%のニッケル焼結基板に化学含浸法により含浸させて作製した焼結式ニッケル極を使用し、またセパレータとしてはポリプロピレン製の不織布を使用し、アルカリ電解液としては、KOHとNaOHとLiOH・H<sub>2</sub>Oとが8:0.5:1の重量比で含まれる30重量%のアルカリ電解液を使用して、設計容量が1000mAhになった、図1に示すような円筒型のアルカリ蓄電池を作製した。

#### 【0027】

ここで、この実施例1のアルカリ蓄電池を作製するにあたっては、図1に示すように、正極1と負極2との間にセパレータ3を介在させ、これらをスパイラル状に巻いて電池缶4内に収容させた後、この電池缶4内に上記のアルカリ電解液を、上記の負極2における上記の水素吸蔵合金1gに対して0.31mlの割合になるようにして注液し、電池缶4と正極蓋6との間に絶縁パッキン8を介して封口した。なお、正極1を正極リード5を介して正極蓋6に接続させると共に、負極2を負極リード7を介して電池缶4に接続させ、上記の絶縁パッキン8により電池缶4と正極蓋6とを電氣的に分離させた。また、上記の正極蓋6と正極外部端子9との間にコイルスプリング10を設け、電池の内圧が異常に上昇した場合には、このコイルスプリング10が圧縮されて電池内部のガスが大気中に放出されるようにした。

#### 【0028】

##### (実施例2)

実施例2においては、希土類元素のLa, Pr及びNdと、Mgと、Niと、Alとが、La:Pr:Nd:Mg:Ni:Al=0.17:0.33:0.33:0.17:3.10:0.20のモル比になった水素吸蔵合金のインゴットを溶解炉により調製し、それ以降は、上記の実施例1の場合と同様にして、組成がLa<sub>0.17</sub>Pr<sub>0.33</sub>Nd<sub>0.33</sub>Mg<sub>0.17</sub>Ni<sub>3.10</sub>Al<sub>0.20</sub>で、平均粒径が55μmになった水素吸蔵合金の粉末を作製した。

## 【0029】

そして、上記の水素吸蔵合金の粉末を用いる以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、実施例2のアルカリ蓄電池を作製した。

## 【0030】

(比較例1)

比較例1においては、希土類元素のLa, Pr及びNdと、Mgと、Niと、Alとが、 $La:Pr:Nd:Mg:Ni=0.17:0.33:0.33:0.17:3.30$ のモル比になった水素吸蔵合金のインゴットを溶解炉により調製し、それ以降は、上記の実施例1の場合と同様にして、組成が $La_{0.17}Pr_{0.33}Nd_{0.33}Mg_{0.17}Ni_{3.30}$ で、平均粒径が $55\mu m$ になった水素吸蔵合金の粉末を作製した。

## 【0031】

そして、上記の水素吸蔵合金の粉末を用いる以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、比較例1のアルカリ蓄電池を作製した。

## 【0032】

(比較例2)

比較例2においては、希土類元素のLa, Pr及びNdと、Mgと、Niと、Alとが、 $La:Pr:Nd:Mg:Ni:Al=0.17:0.33:0.33:0.17:3.25:0.05$ のモル比になった水素吸蔵合金のインゴットを溶解炉により調製し、それ以降は、上記の実施例1の場合と同様にして、組成が $La_{0.17}Pr_{0.33}Nd_{0.33}Mg_{0.17}Ni_{3.25}Al_{0.05}$ で、平均粒径が $55\mu m$ になった水素吸蔵合金の粉末を作製した。

## 【0033】

そして、上記の水素吸蔵合金の粉末を用いる以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、比較例2のアルカリ蓄電池を作製した。

## 【0034】

(比較例X)

比較例Xにおいては、一般に使用されている組成が $La_{0.2}Pr_{0.4}Nd_{0.4}Ni_{3.78}Mn_{0.3}Co_{0.8}Al_{0.3}$ で、平均粒径が $55\mu m$ になった水素吸蔵合金の

粉末を使用し、それ以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、比較例 X のアルカリ蓄電池を作製した。

【0035】

次に、上記のようにして作製した実施例 1, 2 及び比較例 1, 2, X の各アルカリ蓄電池を活性化させた後、それぞれ 1000 mA の電流で 1 時間充電させ、その後、1000 mA の電流で電池電圧が 1 V になるまで放電させて、各アルカリ蓄電池における初期放電容量を測定し、上記の比較例 X のアルカリ蓄電池における初期放電容量を 100 とした指数で、各アルカリ蓄電池における初期放電容量を下記の表 1 に示した。

【0036】

また、上記の各アルカリ蓄電池に対して、上記のように 1000 mA の電流で 1 時間充電させた後、1000 mA の電流で電池電圧が 1 V になるまで放電させる操作を 1 サイクルとして、充放電を繰り返して行い、各アルカリ蓄電池における放電容量が、それぞれ上記の初期放電容量の 60 % になるまでのサイクル数を求め、上記の比較例 X のアルカリ蓄電池におけるサイクル数を 100 とした指数で、各アルカリ蓄電池におけるサイクル寿命を算出し、その結果を下記の表 1 に示した。

【0037】

【表 1】

	水素吸蔵合金の組成 (モル比)						初期放電容量	サイクル寿命
	La	Pr	Nd	Mg	Ni	Al		
実施例 1	0.17	0.33	0.33	0.17	3.20	0.10	99	115
実施例 2	0.17	0.33	0.33	0.17	3.10	0.20	100	118
比較例 1	0.17	0.33	0.33	0.17	3.30	—	102	77
比較例 2	0.17	0.33	0.33	0.17	3.25	0.05	101	100
比較例 X	La <sub>0.2</sub> Pr <sub>0.4</sub> Nd <sub>0.4</sub> Ni <sub>3.78</sub> Mn <sub>0.3</sub> Co <sub>0.8</sub> Al <sub>0.3</sub>						100	100

## 【0038】

この結果、上記の一般式  $L_n1-xMg_xNi_{y-a}Al_a$  (式中、 $L_n$  は希土類元素から選択される少なくとも 1 種の元素であり、 $0.05 \leq x < 0.20$ 、 $2.8 \leq y \leq 3.9$ 、 $0.10 \leq a \leq 0.25$ ) の条件を満たす水素吸蔵合金を用いた実施例 1、2 のアルカリ蓄電池は、上記の Al のモル比  $a$  が 0.10 未満になった水素吸蔵合金を用いた比較例 1、2 のアルカリ蓄電池や、一般に使用されている  $La_{0.2}Pr_{0.4}Nd_{0.4}Ni_{3.78}Mn_{0.3}Co_{0.8}Al_{0.3}$  からなる水素吸蔵合金を用いた比較例 X のアルカリ蓄電池に比べて、初期放電容量が低下するということがなく、サイクル寿命が大きく向上していた。

## 【0039】

## (実施例 3)

実施例 3 においては、希土類元素の La、Pr 及び Nd と、Mg と、Ni と、Al とが、 $La:Pr:Nd:Mg:Ni:Al=0.17:0.33:0.33:0.17:3.05:0.25$  のモル比になった水素吸蔵合金のインゴットを溶解炉により調製し、それ以降は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、組成が  $La_{0.17}Pr_{0.33}Nd_{0.33}Mg_{0.17}Ni_{3.05}Al_{0.25}$  で、平均粒径が  $55 \mu m$  になった水素吸蔵合金の粉末を作製した。

## 【0040】

(比較例3)

比較例3においては、希土類元素のLa, Pr及びNdと、Mgと、Niと、Alとが、 $La:Pr:Nd:Mg:Ni:Al=0.17:0.33:0.33:0.17:3.00:0.30$ のモル比になった水素吸蔵合金のインゴットを溶解炉により調製し、それ以降は、上記の実施例1の場合と同様にして、組成が $La_{0.17}Pr_{0.33}Nd_{0.33}Mg_{0.17}Ni_{3.00}Al_{0.30}$ で、平均粒径が $55\mu m$ になった水素吸蔵合金の粉末を作製した。

## 【0041】

(比較例4)

比較例4においては、希土類元素のLa, Pr及びNdと、Mgと、Niと、Alとが、 $La:Pr:Nd:Mg:Ni:Al=0.17:0.33:0.33:0.17:2.90:0.40$ のモル比になった水素吸蔵合金のインゴットを溶解炉により調製し、それ以降は、上記の実施例1の場合と同様にして、組成が $La_{0.17}Pr_{0.33}Nd_{0.33}Mg_{0.17}Ni_{2.90}Al_{0.40}$ で、平均粒径が $55\mu m$ になった水素吸蔵合金の粉末を作製した。

## 【0042】

そして、前記の実施例1, 2において作製した水素吸蔵合金の粉末、上記の実施例4、比較例3, 4において作製した水素吸蔵合金の粉末及び前記の比較例Xにおいて用いた組成が $La_{0.2}Pr_{0.4}Nd_{0.4}Ni_{3.78}Mn_{0.3}Co_{0.8}Al_{0.3}$ になった水素吸蔵合金の粉末とを使用し、各水素吸蔵合金粉末100重量部に対して、それぞれNiパウダーを50重量部の割合で加え、ペレット状に加圧成形して、各水素吸蔵合金を用いた各負極を作製した。

## 【0043】

また、正極としては、円筒状になった焼結式ニッケル極を前記のようにして作製したものを、アルカリ電解液としては、30重量%の水酸化カリウム水溶液を用いた。

## 【0044】

そして、図2に示すように、容器20内に上記のアルカリ電解液21を収容さ



せ、上記の円筒状になった正極 1 内に負極 2 を位置させるようにして、上記の正極 1 と負極 2 とを上記のアルカリ電解液 21 中に浸漬させると共に、参照極 23 として酸化水銀電極を浸漬させた。

## 【0045】

そして、上記の各負極 2 を使用し、60 mA/g の電流で 160 % まで充電させた後、60 mA/g の電流で参照極 23 に対する負極 2 の電位が -0.5 V になるまで放電させ、このような充放電を 5 回繰り返して行い、各負極 2 における最大容量を求め、上記の比較例 X の水素吸蔵合金を用いた負極における最大容量を 100 とした指数で、上記の各負極における最大容量を算出し、その結果を下記の表 2 に示した。

## 【0046】

【表 2】

	水素吸蔵合金の組成 (モル比)						最大容量
	La	Pr	Nd	Mg	Ni	Al	
実施例 1	0.17	0.33	0.33	0.17	3.20	0.10	110
実施例 2	0.17	0.33	0.33	0.17	3.10	0.20	109
実施例 3	0.17	0.33	0.33	0.17	3.05	0.25	105
比較例 3	0.17	0.33	0.33	0.17	3.00	0.30	99
比較例 4	0.17	0.33	0.33	0.17	2.90	0.40	81
比較例 X	La <sub>0.2</sub> Pr <sub>0.4</sub> Nd <sub>0.4</sub> Ni <sub>3.78</sub> Mn <sub>0.3</sub> Co <sub>0.8</sub> Al <sub>0.3</sub>						100

## 【0047】

この結果、比較例 X の La<sub>0.2</sub>Pr<sub>0.4</sub>Nd<sub>0.4</sub>Ni<sub>3.78</sub>Mn<sub>0.3</sub>Co<sub>0.8</sub>Al<sub>0.3</sub> からなる水素吸蔵合金を用いた負極に比べて、上記の一般式 Ln<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Ni<sub>y-a</sub>Al<sub>a</sub> (式中、Ln は希土類元素から選択される少なくとも 1 種の元素であり、

0.05 ≤ x < 0.20、2.8 ≤ y ≤ 3.9、0.10 ≤ a ≤ 0.25) の条件を満たす実施例 1～3 の水素吸蔵合金を用いた各負極においては、負極における最大容量が大きくなっていたのに対して、上記の Al のモル比 a が 0.25 を越える比較例 3, 4 の水素吸蔵合金を用いた各負極においては、負極における最大容量が同等若しくは低くなっていた。ここで、実施例 1～3 の水素吸蔵合金を用いた各負極のように最大容量が大きくなると、電池内の正負極容量比（負極容量／正極容量）が増加してサイクル寿命が向上するようになる。

#### 【0048】

(実施例 4)

実施例 4 においては、希土類元素の La, Pr 及び Nd と、Zr と、Mg と、Ni と、Al とが、La : Pr : Nd : Zr : Mg : Ni : Al = 0.17 : 0.325 : 0.325 : 0.01 : 0.17 : 3.10 : 0.20 のモル比になった水素吸蔵合金のインゴットを溶解炉により調製し、それ以降は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、組成が La<sub>0.17</sub>Pr<sub>0.325</sub>Nd<sub>0.325</sub>Zr<sub>0.01</sub>Mg<sub>0.17</sub>Ni<sub>3.10</sub>Al<sub>0.20</sub> で、平均粒径が 55 μm になった水素吸蔵合金の粉末を作製した。

#### 【0049】

そして、上記の水素吸蔵合金の粉末を用いる以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、実施例 4 のアルカリ蓄電池を作製した。

#### 【0050】

(実施例 5)

実施例 5 においては、希土類元素の La, Pr 及び Nd と、Mg と、Ni と、Al と、Co とが、La : Pr : Nd : Mg : Ni : Al : Co = 0.17 : 0.33 : 0.33 : 0.17 : 3.00 : 0.20 : 0.10 のモル比になった水素吸蔵合金のインゴットを溶解炉により調製し、それ以降は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、組成が La<sub>0.17</sub>Pr<sub>0.33</sub>Nd<sub>0.33</sub>Mg<sub>0.17</sub>Ni<sub>3.00</sub>Al<sub>0.20</sub>Co<sub>0.10</sub> で、平均粒径が 55 μm になった水素吸蔵合金の粉末を作製した。

#### 【0051】

そして、上記の水素吸蔵合金の粉末を用いる以外は、上記の実施例 1 の場合と

同様にして、実施例 5 のアルカリ蓄電池を作製した。

#### 【0052】

(実施例 6)

実施例 6 においては、希土類元素の La, Pr 及び Nd と、Zr と、Mg と、Ni と、Al と、Co とが、 $La : Pr : Nd : Zr : Mg : Ni : Al : Co = 0.17 : 0.325 : 0.325 : 0.01 : 0.17 : 3.00 : 0.20 : 0.10$  のモル比になった水素吸蔵合金のインゴットを溶解炉により調製し、それ以降は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、組成が  $La_{0.17}Pr_{0.325}Nd_{0.325}Zr_{0.01}Mg_{0.17}Ni_{3.00}Al_{0.20}Co_{0.10}$  で、平均粒径が  $55\mu m$  になった水素吸蔵合金の粉末を作製した。

#### 【0053】

そして、上記の水素吸蔵合金の粉末を用いる以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、実施例 6 のアルカリ蓄電池を作製した。

#### 【0054】

次に、上記のようにして作製した実施例 4～6 の各アルカリ蓄電池についても、上記の各アルカリ蓄電池の場合と同様にして、初期放電容量及び初期放電容量の 60% になるまでのサイクル数を求め、前記の比較例 X のアルカリ蓄電池における初期放電容量及びサイクル数を 100 とした指数で、実施例 4～6 の各アルカリ蓄電池における初期放電容量及びサイクル寿命を算出し、その結果を下記の表 3 に示した。

#### 【0055】

【表 3】

	水素吸蔵合金の組成 (モル比)								初期 放電 容量	サイ クル 寿命
	La	Pr	Nd	Zr	Mg	Ni	Al	Co		
実施例 4	0.17	0.325	0.325	0.01	0.17	3.10	0.20	—	100	130
実施例 5	0.17	0.33	0.33	—	0.17	3.00	0.20	0.10	99	149
実施例 6	0.17	0.325	0.325	0.01	0.17	3.00	0.20	0.10	99	156
比較例 X	La <sub>0.2</sub> Pr <sub>0.4</sub> Nd <sub>0.4</sub> Ni <sub>3.78</sub> Mn <sub>0.3</sub> Co <sub>0.8</sub> Al <sub>0.3</sub>								100	100

## 【0056】

この結果から明らかなように、上記の一般式  $Ln_{1-x}Mg_xNi_{y-a}Al_a$  (式中、 $Ln$  は希土類元素から選択される少なくとも 1 種の元素であり、 $0.05 \leq x < 0.20$ 、 $2.8 \leq y \leq 3.9$ 、 $0.10 \leq a \leq 0.25$ ) の条件を満たす水素吸蔵合金において、 $Ln$  の一部を  $Zr$  で置換させたり、 $Ni$  の一部を  $Co$  で置換させた水素吸蔵合金を用いた実施例 4～6 の各アルカリ蓄電池においては、サイクル寿命がさらに大きく向上していた。

## 【0057】

なお、上記の実施例 5、6 においては、 $Ni$  の一部を  $Co$  で置換させるようにしたが、 $Co$  に代えて  $V$ 、 $Nb$ 、 $Ta$ 、 $Cr$ 、 $Mo$ 、 $Mn$ 、 $Fe$ 、 $Ga$ 、 $Zn$ 、 $Sn$ 、 $In$ 、 $Cu$ 、 $Si$ 、 $P$ 、 $B$  を用いた場合にも同様の効果が期待できる。

## 【0058】

(実施例 7)

実施例 7 においては、上記の実施例 1 と同様にして、組成が  $La_{0.17}Pr_{0.33}Nd_{0.33}Mg_{0.17}Ni_{3.20}Al_{0.10}$  になった水素吸蔵合金のインゴットを作製し、この水素吸蔵合金のインゴットを機械的に粉碎して分級する条件を変更させて、平均粒径が  $65 \mu m$  になった上記の水素吸蔵合金の粉末を得た。

## 【0059】

そして、上記の水素吸蔵合金の粉末を用いる以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、実施例 7 のアルカリ蓄電池を作製した。

### 【0060】

次に、上記のように作製した実施例 7 のアルカリ蓄電池についても、上記の各アルカリ蓄電池の場合と同様にして、初期放電容量及び初期放電容量の 60% になるまでのサイクル数を求め、前記の比較例 X のアルカリ蓄電池における初期放電容量及びサイクル数を 100 とした指数として、この実施例 7 のアルカリ蓄電池における初期放電容量及びサイクル寿命を算出し、その結果を下記の表 4 に示した。

### 【0061】

【表 4】

	水素吸蔵合金の組成 (モル比)						合金の 平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	初期放 電容量	サイク ル寿命
	La	Pr	Nd	Mg	Ni	Al			
実施例 1	0.17	0.33	0.33	0.17	3.20	0.10	55	99	115
実施例 7	0.17	0.33	0.33	0.17	3.20	0.10	65	99	138
比較例 X	La <sub>0.2</sub> Pr <sub>0.4</sub> Nd <sub>0.4</sub> Ni <sub>3.7</sub> Mn <sub>0.3</sub> Co <sub>0.8</sub> Al <sub>0.3</sub>						55	100	100

### 【0062】

この結果から明らかなように、平均粒径が 65  $\mu\text{m}$  になった上記の水素吸蔵合金の粉末を用いた実施例 7 のアルカリ蓄電池は、平均粒径が 55  $\mu\text{m}$  になった上記の水素吸蔵合金の粉末を用いた実施例 1 のアルカリ蓄電池に比べて、サイクル寿命がさらに大きく向上していた。

### 【0063】

#### 【発明の効果】

以上詳述したように、この発明においては、一般式  $\text{Ln}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_{y-a}\text{Al}_a$  (式中、Ln は希土類元素から選択される少なくとも 1 種の元素であり、0.0

$5 \leq x < 0.20$ 、 $2.8 \leq y \leq 3.9$ 、 $0.10 \leq a \leq 0.25$ の条件を満たす)で表わされるアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金をアルカリ蓄電池の負極に使用するようにしたため、アルカリ蓄電池の容量を低下させることなく、アルカリ蓄電池のサイクル寿命を大きく向上させることができるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

この発明の実施例 1, 2, 4 ~ 7 及び比較例 1, 2, X において作製したアルカリ蓄電池の概略断面図である。

【図 2】

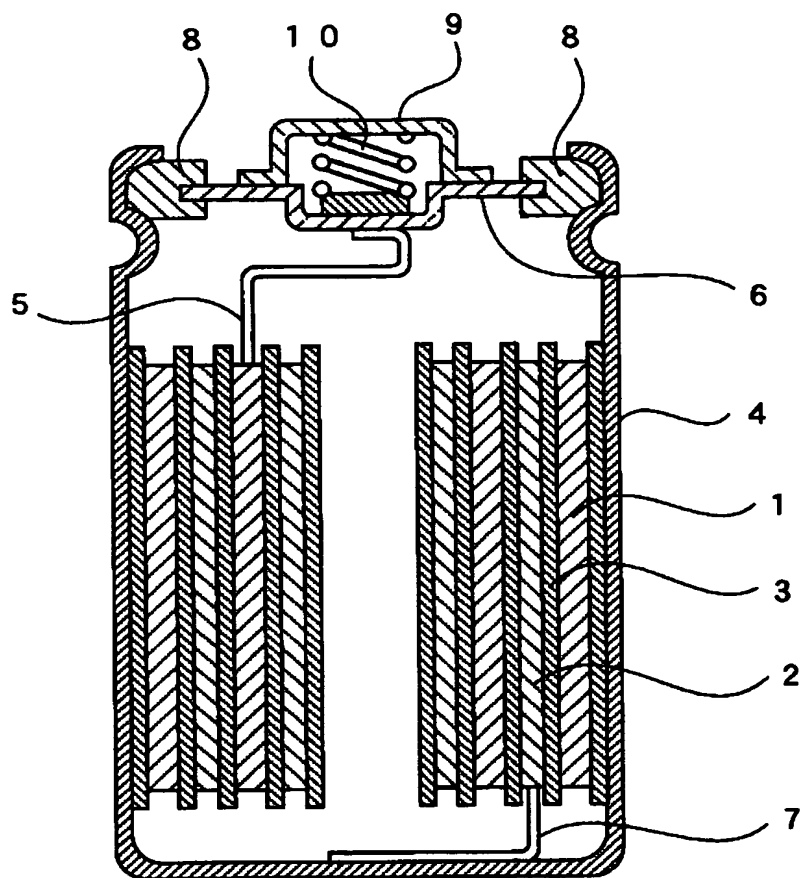
この発明の実施例 1 ~ 3 及び比較例 3, 4, X における水素吸蔵合金を用いた負極の最大容量を測定する状態を示した概略説明図である。

【符号の説明】

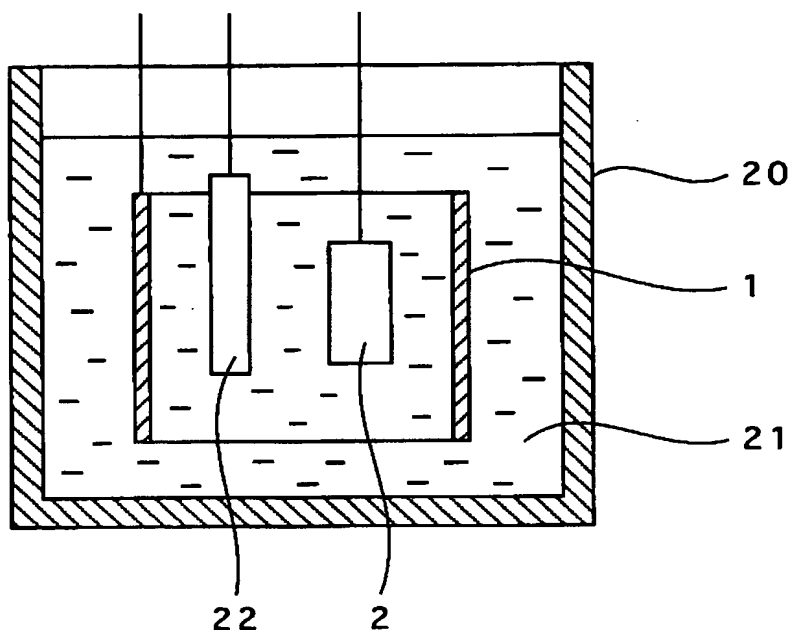
- 1 正極
- 2 負極
- 21 アルカリ電解液

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 負極に希土類－ニッケル系の水素吸蔵合金を使用したアルカリ蓄電池において、その電池容量を低下させることなく、サイクル寿命を向上させるようにする。

【解決手段】 アルカリ蓄電池の負極 2 に、一般式  $L_n 1-x M_g x N i_{y-a} A l_a$  (式中、 $L_n$  は希土類元素から選択される少なくとも 1 種の元素であり、 $0.05 \leq x < 0.20$ 、 $2.8 \leq y \leq 3.9$ 、 $0.10 \leq a \leq 0.25$  の条件を満たす) で表わされるアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金を用いた。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 3 7 4 1 4 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 8 8 9 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 3 年 1 0 月 2 0 日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号

氏 名

三洋電機株式会社